

DOCKET NO: 274940US0PCT

IN THE UNITED STATES PATENT & TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF :
KENICHI WAKUI : EXAMINER: HAILEY, P
SERIAL NO: 10/542,787 :
FILED: FEBRUARY 6, 2006 : GROUP ART UNIT: 1793
FOR: PROCESS OF CATALYTIC :
CRACKING OF HYDROCARBON :

DECLARATION (37 CFR 1.132)

COMMISSIONER FOR PATENTS
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

Now comes _____ who deposes and says that:

- 1) I am inventor of the above-identified application;
- 2) In ____ received the _____ from _____.
- 3) Since ____ I have been employed by Idemitsu Kosan, CO., Ltd where I have been employed as a researcher engaged in the study of _____.
- 4) I have read and understand the Official Action from the U. S. Patent Office dated July 16, 2009.
- 5) That in order to present aspects of fluidized catalyst bed technology that are pertinent to the process for producing light hydrocarbons of the present invention, I have attached a copy of several pages of text from the book identified as:

which discusses aspects of fluidized catalyst bed technology. English language translations of portions of the text of the book at page 377, lines 18-19 and lines 22-30; page 377, last line

to page 378, line 3 and page 419, lines 7-13. The translations make it clear that fluidized catalyst bed technology is distinct from fixed bed catalyst technology and that because of its distinctness, the two types of catalyst bed technology can not be viewed as functionally equivalent procedures. A detailed discussion of the differences is provided in the response that was filed on March 30, 2009.

6) I hereby declare that all statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true, and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code and that such willful false statements may jeopardize the validity of the application or any patent issued thereon.

7) Further, deponent saith not.

Date: _____

English translations of portions of Catalyst Equipment

A comparison of fluidized bed reaction equipment with fixed bed reaction equipment:

Page 377, lines 18-19

-- The features of a fluidized bed catalyst discussed above are thought to be advantages of such systems. On the other hand, a fluidized bed has the following disadvantages: --

Page 377, lines 22-30

(2) -- The velocity of gas flow through a fluidized bed is restricted in order to maintain moderate fluidized conditions. An acceptable range of velocity is not as wide as that of fixed bed reaction equipment when treatment conditions are selected that are suitable to the rate of reaction that occurs. --

(3) -- As a gas flows through the fluidized bed, a significant portion of the gas "blows through" the fluidized bed in the form of bubbles. Also back mixing occurs and therefore the contact efficiency of the gas with the catalyst bed is inferior to that of a fixed bed reaction system. In fact, especially when a high reaction efficiency of 50 % or more is desired, the difference becomes substantial. --

(5) -- Equipment containing a fluidized bed can not always be used for all kinds of catalysts, because certain types of catalysts flocculate when they are fluidized. Such flocculation can not maintain good fluidized conditions. --

Page 377, last line to page 378, line 3

In spite of the fact that many fluidized bed systems have been constructed and have been run as FCC equipment, the current situation with fluidized with such equipment is that the operation and maintenance of such systems have to done empirically, and that the criteria for the design and operation of such systems has not been firmly established. --

Page 419, line 7-13

-- The blow of gas through the fluidized bed and the back mixing of gas in the fluidized

bed, and the degrees thereof depend on the supply opening structure, the kinds of fluidized powders (the diameters and densities of the bed particles), the diameters of the equipment, fluid velocity and the height of the fluidized bed equipment are all factors which must be taken account of in fluidized bed operations. In fact, performance level of fluidized bed equipment is less than that of fixed bed systems. The results of examples using small size fluidized beds are illustrated in Figs 6.7 and 6.8. As shown, the result of using fluidized beds is that fluidized bed systems are much inferior to fixed bed systems, which approximate piston flow, and substantially less than that of the case when the bed inside is postulated as a complete mixing. --

(F) ラジアルフロー型反応装置 近年アモニア合成用反応装置の1部当たりの容量は年々増大の傾向にあり、10年前には100t/day生産するプラントは当時大型であるといわれたが、5年前にはそれが300t/dayになり、今日では500~600t/dayあたりまで増えている。近い将来1000t/dayをこえることが予想され、2000t/dayの能力の単位装置の建設も可能であるとされている。

このような大型化に伴って、従来と異なった新しいラジアルフロー型の装置が開発されてきている。その略図を図5.27に示した。

この装置では、ガスは中心管から触媒層を通過して塔壁へ流れるか、または触媒層の周囲から中心管に向かって流れる。従来の装置では触媒層を流れるガス流は塔の中心線と平行であったものが、この装置ではこれと直交に流れるのが特長である。最も簡単なものは触媒層は1層であるが、普通は2層あるいは数層ある。触媒層の温度を適正に保つために、層間には冷ガス導入、あるいは熱交換器が用いられている。

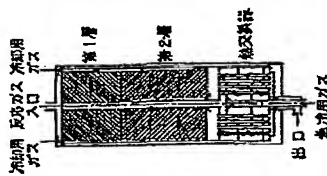


図5.27 ラジアルフロー型反応装置 この形式の合成率は圧力低下が極端に低く、したがって非常に粒子径の小さい触媒を使用することができ、また、高い空間速度を採用することも可能である。反応速度が大きく、触媒有効係数の低い場合、あるいは表面拡散抵抗の無視できない場合などに特に有利な形式といえよう。

5.1.2 流動層反応装置

(A) 流動層反応装置の特長 装置内に固体粒子を充填し、下からガスを流すと、ある流速以上で固体粒子は運動を始め、流速を増すと層状は膨張し、粒子層は沸騰状態を呈する。この状態が流動状態であり、固体粒子として触媒を用いたものは流動層触媒反応装置として利用される。

流動中の固体粒子はあたかも流体のような挙動を示し、適当な排出口を設ければ自由に落下流出する。また、ガス流速をある程度以上にすると粒子はガス中に懸垂し、ガスに伴われて上方に輸送され、装置上部より排出される。粒子の挙動に着目すると前者はDownflow型であり、これは流動層間の粒子濃度が低いので、濃厚流動層ともよばれる。また後者はUpflow型であり、粒子濃度が前者に比しはるかに低いので稀薄流動層とも呼ばれている。(図5.28)

このように、流動層は固体粒子の排出が自由に行なえるので、排出と同時に

新触媒を常時補給すれば、反応装置内の触媒の常時入れかえが可能である。流動層反応装置は固定層反応装置と異なった次のような特長を有している。

1) 触媒粒子を連続的に交換することができ、したがって触媒の失活が速く、短時間でその再生あるいは交換えが可能な反応においては非常に有利である。

2) 粒子がきわめて激しく運動しているため、層内の温度はほぼ均一で、固相の定常的な温度分布を生じないと同時に、熱交換面における単位面積当たりの伝熱速度がきわめて大きい。(100~600 kcal/m²・h・°C)

3) 層内の粒子混合がよく、反応ガスは層内で直ちに反応温度にまで加熱されるので予熱の必要がない。

4) 触媒は微粉粒として用いるので、触媒細孔内拡散抵抗を受けることがなく、また激しく攪拌されているので粒子外部の拡散抵抗のおそれもない。

以上は流動層触媒反応装置の長所と考えられるが、一方次のような欠点もある。

1) 触媒粒子の混合がはげしいので触媒の粒化、摩耗が起こりやすいと同時に、装置の摩耗がはげしく、またガスに随伴して飛出するため触媒の損失がある。

2) 適当な流動条件を保つためにガス流速に制限を受け、反応速度に適合した操作条件を適正な範囲で限定するのは容易でない。

3) 流動層では気泡のような状態で吹抜けるガスが多く、またガスの速度もあつて固定層に比し接触効率が悪く、特に50%以上の高い反応率を望む場合にはその差が顕著になる。

4) 出口ガスは反応温度のまま排出されるので、熱経済のためにその顕熱回収の工夫が必要である。

5) 触媒によっては流動中互いに凝集して、良好な流動状態を保てないものもあり、あらゆる触媒に使用できるとは限らない。

流動層触媒反応装置は、1940年代の始めに乾灯油の触媒分解反応に利用されその特長を発揮して好成績をおさめ、以来多くの研究が行なわれて、最近では他の化学反応にも次第に利用されるようになってきた。

しかしながら、流動層反応装置はF.C.C.装置として多数の装置が建設運

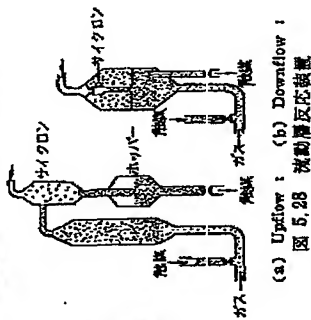


図 5.28 流動層反応装置

転されているにもかかわらず、その運転、保守はもちろん、その設計にも多分に経験的なものが利用されている現状であり、新しい化学反応に適用する場合の一般的設計、操業基準は確立していない現状である。この意味ではまだ開発途上にある装置というであらう。したがってこの工業的通用例も固定層反応装置に比してはるかに少ない現状である。

近年改めて流動層反応装置についての反応工学的基礎研究が盛んに行なわれているので、この方法の特長を生かした新たな応用が将来ますます盛んになって行くものと思われる。

(B) 流動層反応装置の諸形式

(a) 稀薄流動層 燈油分解反応に対し最初に応用されたものであるが、ガスと粉体の混合物が稀薄状態で反応器を上るので大型となり、かつ上昇した粉体の全量を捕集しなければならぬのでこのための捕集装置も大きくかつ構造が甚だしくなり、この反応にはごく初期にわずかに利用されたのみで、その後は主に次に述べる濃厚流動層が用いられている。

一般の化学反応に応用された例としてナフタリンの酸化反応がある。

この反応は 5.1.1 (D) で述べたようにきわめて著しい発熱反応であり、温度を適当に制御しないと副反応を生じやすい。したがって固定床式では図 5.14 のように多管式の反応器を用いなければならない。熱媒も熱容量の大きな水銀あるいは溶融塩を強制循環するなど特に熱除去に留意しなければならない。

この反応への流動層の運用は比較的早く行なわれ、反応器は円筒形、流動層の高さは約 6m で、40~60 マッシュの V_2O_5 触媒を使用している。サイクロンでガスと分離した触媒は別の流動層で酸化、活性化したのを再び反応器に送られる。触媒の一部はスタンドパイプにより抜き出し、反応用空気により高速で輸送されながら冷却管内で冷却され空気とともに反応器に戻る。

本反応は爆発の危険があり通常の固定床反応器ではナフタリン濃度を 3~4% 以上にできなかったが、流動層の応用によりナフタリン-空気の混合が円滑にゆくため爆発を起こさず、ナフタリン濃度を倍以上に上げることができきわめて経済的となった。また温度調節が容易になったことはもちろんである。

また他の応用例として図 5.29 に示した Fischer-Tropsch 石油合成装置がある。冷却管内を通過する粉末触媒とガスの流速は 3~12 m/sec 程度であり、触媒濃度は約 290 g/m³ といわれる。

(b) 濃厚流動層 これが最も広く用いられるもので、一般に流動層といえどこの形式をさす。

さきに述べたように、現在最も大規模に応用されているのは石油炭素分解反

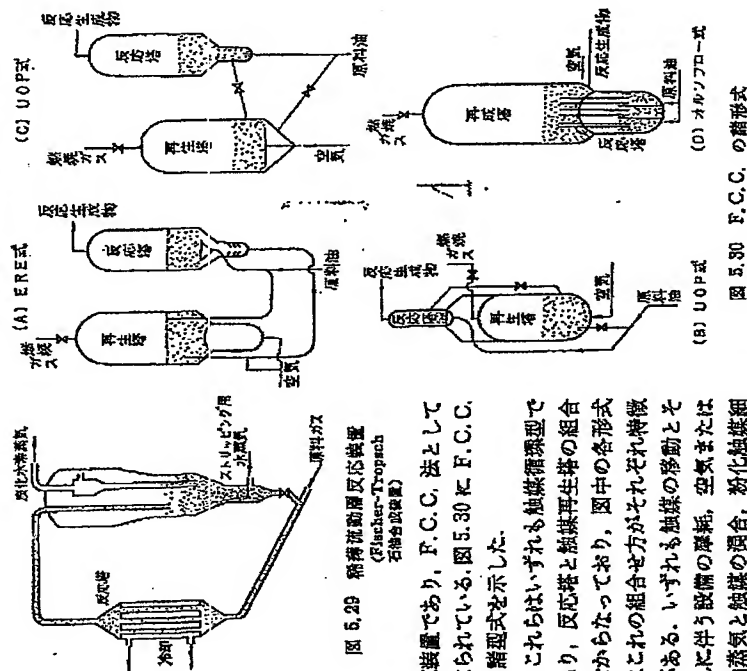


図 5.29 稀薄流動層反応装置
(Fischer-Tropsch
石油合成装置)

応装置であり、F.C.C. 法として知られている。図 5.30 に F.C.C. の諸形式を示した。

これらはいずれも触媒循環型であり、反応塔と触媒再生塔の組合せからなっており、図中の各形式はこの組合せ方がそれぞれ特徴がある。いずれも触媒の移動とそれに伴う設備の複雑、空気または油蒸気と触媒の混合、粉化触媒細粉の回収などの点で一長一短がある。

ERE 式は反応塔と再生塔がほぼ同じ高さになり、建設費は低廉で、運転操作も低い位置で行なえるが、触媒移動を円滑に行なうために両塔の圧力平衡を厳密に保持し、触媒移送管中の触媒密度を適正に保たねばならない。UOP 式 (C) は ERE 式の変形で、反応塔が再生塔より少し高い位置になり、触媒は重力で再生塔に移行し、一方再生塔からはガス化した油蒸気になり、触媒を反応塔に送る。UOP 式 (B) は stacked type と呼ばれ、反応塔が再生塔の真上にあり、したがって敷地は狭くてすむが、構造、基礎を強化しなければならぬし、また塔が全体として高くなるので、操作保守に不便である。反応塔より再生塔への触媒移行は重力落下でスライダ弁で調節し、再生塔よりスライダ弁で調節しながら更に落下する触媒を油蒸気で反応塔に送る。この直立タイプザーの構造が著しい。Orlon 式は stacked type の逆で再生塔が反

$$V_0 = \text{アセチレンモル分率 } 1/5.5, \quad -\Delta H = \text{反応熱 } 22 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta A = \text{反応管伝熱面積} = \pi d_p \cdot d \cdot l \text{ [m}^2\text{]}, \quad d_p = \text{管径 [m]}$$

$$\theta = \text{アセチレン転化率,} \quad l = \text{触媒層長さ [m]}$$

$$t = \text{触媒層温度 [}^\circ\text{C]}, \quad t_c = \text{外浴温度 [}^\circ\text{C]}$$

$$SV = \text{空間速度 } 9980 \text{ hr}^{-1}, \quad U = \text{総括伝熱係数 [kcal/m}^2 \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{C}]$$

(6.20), (6.21)式を用い、触媒層高を20等分してオ일러ー法を用い、FACOM 222 を使用して計算した。

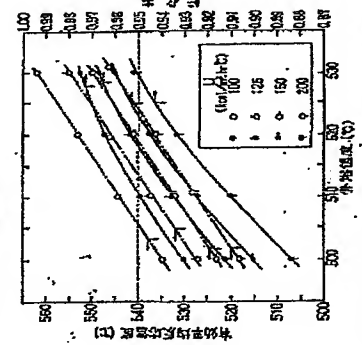


図 6.6 U を変化させた場合の外浴温度と触媒層有効平均温度および転化率との関係

布はなめらかになる。

U の値を 100, 125, 150 および 200 に変化させた場合の外浴温度と触媒層有効平均温度および転化率との関係を図 6.6 に示した。ここでは外浴に流動浴を使用するとすれば、総括伝熱係数 U の値はほぼ 130 になる。図 6.6 を用い、U の値 125 の場合をみると、外浴温度 500°C の場合、有効平均温度 527°C、転化率は約 91% で設定条件よりも若干低い、転化率 95% になるためには外浴温度を 518°C にすればよい。この場合の有効平均温度は約 543°C である。したがって、浴温を約 520°C にすればよい。初期の目的が達成されることがわかる。流動浴の代りにナイター浴などを用い、U の値はさらに大きくなるので、外浴温度を一層あげる必要がある。図 6.4 とあわせて考えると、U の値が大きくなれば温度分布がもっとなめらかな状態となり初期の目的を達成することができる。

6.4 流動層反応器の設計

石油の接触分解におけるシリカアルミナ触媒のように寿命の短い触媒を使用

する場合は、粉体の連続供給、排出の可能な流動層を用いる方が連続操作が可能であるばかりでなく大量に原料を処理することができるので有利である。発熱または吸熱の大きな反応を行なう場合も伝熱係数の大きな流動層を用いれば一定温度で反応を行なうことができる。この反応の場合、触媒寿命も短いしまた反応熱もかなり大きいので、流動層を用いた方が有利と思われる。ここでは流動層を用いる工程設計について説明しよう。

6.4.1 流動層反応器の特性

一般に流動層内ではガスの吹き抜けや逆選合が起こるが、その程度は吹出し口構造、流動粉体の種類（粒度・密度）懸濁、流体の流速および層高などにより左右されるので、固定層に比べ流動層の反応成績は低い。小型流動層を用いた実験結果を図 6.7 および 6.8 に示す。これよりわかるように流動層の結果は固定層（ビュトン流れに近似）の結果より、はるかに低く、また層内を完全混合と仮定した場合の値よりもさらに低い。

また同じ接触時間では層高の影響があり、層高の低いほど反応率が大きく、また層高を大きくすると反応成績が次第によくなっていく。このように流動層内の反応は流動状態によって大きく支離され、反応成績を予測することは困難な現状である。この反応の場合、装置を大きくすると反応成績がよくなるので、規模拡大の場合有利となる。

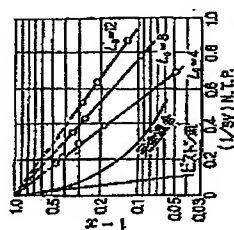


図 6.7 アセトニトリル流動層における未反応率と接触時間の関係
C₂H₃NH₂:NH₃:H₂=1:2:1
アルミナ触媒(100~200mesh)
反応温度 520°C
L₀ 静止時の層高 cm

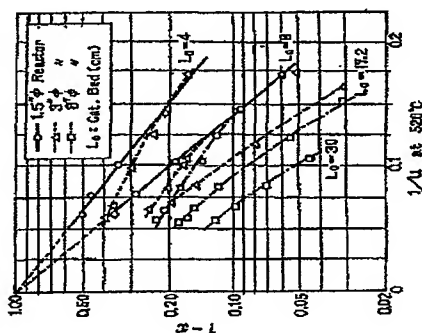


図 6.8 アセトニトリル流動層における反応率および静止層高の影響
C₂H₃NH₂:NH₃:H₂=1:2:1
1) 小笠原英夫, 田井 隆, 堀川 清「石油の反応工学」第 1 巻, 104, 105 (1959)

附録工学講座 3 建築設備および設計

昭和40年12月20日 第 1 行
昭和47年9月10日 5版発行

編集代表者 小林 晴 夫
発行者 經 地 人 書 館
代表者 中 田 威 夫
印刷所 株式会社羽峰美術社
製本所 イ マ 本



東京都港区戸塚町2-112
電話 (815) 4422(代)

株式会社
経地人書館

発行所

振替口座東京1582